

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/002026

International filing date: 10 February 2005 (10.02.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-036803
Filing date: 13 February 2004 (13.02.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 07 April 2005 (07.04.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

14.02.2005

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 2 0 0 4 年 2 月 1 3 日
Date of Application:

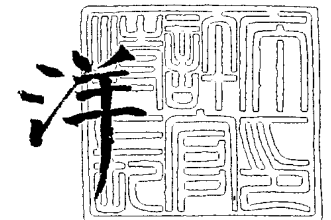
出 願 番 号 特 願 2 0 0 4 - 0 3 6 8 0 3
Application Number:
[ST. 10/C]: [J P 2 0 0 4 - 0 3 6 8 0 3]

出 願 人 国立大学法人高知大学
Applicant(s):

2 0 0 5 年 3 月 2 4 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】 特許願
【整理番号】 242004JP
【提出日】 平成16年 2月13日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C07D493/00
【発明者】
 【住所又は居所】 高知県高知市曙町 2 丁目 5 番 1 号
 【氏名】 吉田 勝平
【発明者】
 【住所又は居所】 高知県高知市曙町 2 丁目 5 番 1 号
 【氏名】 大山 陽介
【特許出願人】
 【識別番号】 501103000
 【氏名又は名称】 株式会社テクノネットワーク四国
【代理人】
 【識別番号】 100065215
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 三枝 英二
 【電話番号】 06-6203-0941
【選任した代理人】
 【識別番号】 100076510
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 掛樋 悠路
【選任した代理人】
 【識別番号】 100086427
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 小原 健志
【選任した代理人】
 【識別番号】 100099988
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 斎藤 健治
【選任した代理人】
 【識別番号】 100105821
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 藤井 淳
【選任した代理人】
 【識別番号】 100099911
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 関 仁士
【選任した代理人】
 【識別番号】 100108084
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 中野 睦子
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 001616
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 要約書 1

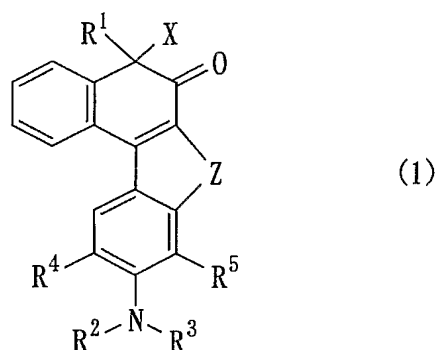
【包括委任状番号】 0212571

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

一般式 (1)

【化 1】



[式中、 R^1 は、直鎖もしくは分枝鎖状の $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基、置換もしくは無置換の $C_5 \sim C_{10}$ シクロアルキル基又は置換もしくは無置換のフェニル基を示す。

R^2 及び R^3 は、同一又は異なって、直鎖もしくは分枝鎖状の $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基、置換もしくは無置換の $C_5 \sim C_{10}$ シクロアルキル基又は置換もしくは無置換のフェニル基を示す。また、この R^2 及び R^3 は、これらが結合する窒素原子と共に互いに結合してヘテロ環を形成してもよい。

R^4 及び R^5 は、水素原子を示す。

また、 R^2 と R^4 及び R^3 と R^5 は、各々結合して直鎖又は分枝鎖状の $C_2 \sim C_7$ アルキレン基を形成してもよい。

Xは、直鎖もしくは分枝鎖状の $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基、置換もしくは無置換の $C_5 \sim C_{10}$ シクロアルキル基、置換もしくは無置換のフェニル基、ハロゲン原子、 $-OR^6$ 基、 $-SR^6$ 基又は $-NR^6R^7$ 基を示す。

R^6 及び R^7 は、同一又は異なって、水素原子、直鎖もしくは分枝鎖状の $C_1 \sim C_6$ アルキル基又は置換もしくは無置換の $C_5 \sim C_{10}$ シクロアルキル基を示す。

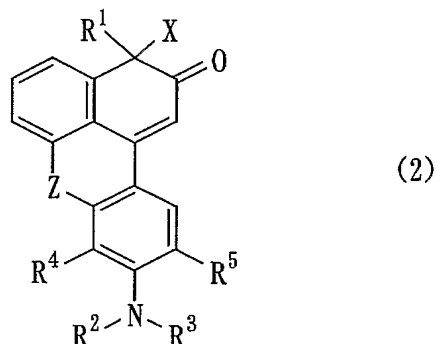
Zは、 $-O-$ 、 $-S-$ 又は $-NR^6-$ を示す。ここで R^6 は、前記に同じ。]

で表される複素多環系化合物。

【請求項 2】

一般式 (2)

【化 2】



[式中、 R^1 は、直鎖もしくは分枝鎖状の $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基、置換もしくは無置換の $C_5 \sim C_{10}$ シクロアルキル基又は置換もしくは無置換のフェニル基を示す。

R^2 及び R^3 は、同一又は異なって、直鎖もしくは分枝鎖状の $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基、置換もしくは無置換の $C_5 \sim C_{10}$ シクロアルキル基又は置換もしくは無置換のフェニル基を示す。また、この R^2 及び R^3 は、これらが結合する窒素原子と共に互いに結合してヘテロ

環を形成してもよい。

R^4 及び R^5 は、水素原子を示す。

また、 R^2 と R^4 及び R^3 と R^5 は、各々結合して直鎖又は分枝鎖状の $C_2 \sim C_7$ アルキレン基を形成してもよい。

X は、直鎖もしくは分枝鎖状の $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基、置換もしくは無置換の $C_5 \sim C_{10}$ シクロアルキル基、置換もしくは無置換のフェニル基、ハロゲン原子、 $-OR^6$ 基、 $-SR^6$ 基又は $-NR^6R^7$ 基を示す。

R^6 及び R^7 は、同一又は異なって、水素原子、直鎖もしくは分枝鎖状の $C_1 \sim C_6$ アルキル基又は置換もしくは無置換の $C_5 \sim C_{10}$ シクロアルキル基を示す。

Z は、 $-O-$ 、 $-S-$ 又は $-NR^6-$ を示す。ここで R^6 は、前記に同じ。]
で表される複素多環系化合物。

【請求項 3】

請求項 1 又は請求項 2 に記載の複素多環系化合物からなる色素。

【請求項 4】

請求項 1 又は請求項 2 に記載の複素多環系化合物を含む顔料ないし染料。

【書類名】明細書

【発明の名称】固体発光性を有する複素多環系化合物

【技術分野】

【0001】

本発明は、固体発光性を有する複素多環系化合物に関する。

【背景技術】

【0002】

従来、色素は、染料又は顔料として利用されてきたが、エレクトロニクス技術の進歩に伴い、情報記録、表示材料等の様々な分野に使用されつつある。このため、色素に求められる性能が多様なものになり、各種の用途に好適な物性及び機能を備えた色素の開発が望まれている。

【0003】

蛍光色素においては、特に光吸収及び発光波長の適正化、発光効率、耐熱性、耐光性、溶解性、レジスト材料への分散性、固体発光性等の改善が要望されている。

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

本発明は、光吸収及び発光波長の適正化が図られ、発光効率、耐熱性、耐光性、溶解性、レジスト材料への分散性、固体発光性等が改善された色素として好適に使用できる新規化合物を提供することを課題とする。

【課題を解決するための手段】

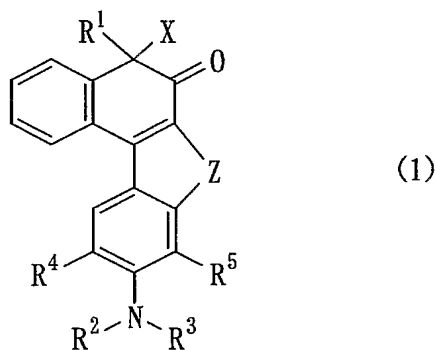
【0005】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、下記一般式（1）及び一般式（2）で表される複素多環系化合物を合成することに成功した。そして、斯かる複素多環系化合物が、光吸収及び発光波長の適正化が図られ、発光効率、耐熱性、耐光性、溶解性、レジスト材料への分散性、固体発光性等が改善された色素として好適に使用できることを見出した。本発明は、斯かる知見に基づき完成されたものである。

1. 本発明は、一般式（1）

【0006】

【化1】



【式中、 R^1 は、直鎖もしくは分枝鎖状の $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基、置換もしくは無置換の $C_5 \sim C_{10}$ シクロアルキル基又は置換もしくは無置換のフェニル基を示す。

【0007】

R^2 及び R^3 は、同一又は異なって、直鎖もしくは分枝鎖状の $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基、置換もしくは無置換の $C_5 \sim C_{10}$ シクロアルキル基又は置換もしくは無置換のフェニル基を示す。また、この R^2 及び R^3 は、これらが結合する窒素原子と共に互いに結合してヘテロ環を形成してもよい。

【0008】

R^4 及び R^5 は、水素原子を示す。

【0009】

また、 R^2 と R^4 及び R^3 と R^5 は、各々結合して直鎖又は分枝鎖状の $C_2 \sim C_7$ アルキレン基を形成してもよい。

【0010】

Xは、直鎖もしくは分枝鎖状の $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基、置換もしくは無置換の $C_5 \sim C_{10}$ シクロアルキル基、置換もしくは無置換のフェニル基、ハロゲン原子、 $-OR^6$ 基、 $-SR^6$ 基又は $-NR^6R^7$ 基を示す。

【0011】

R^6 及び R^7 は、同一又は異なって、水素原子、直鎖もしくは分枝鎖状の $C_1 \sim C_6$ アルキル基又は置換もしくは無置換の $C_5 \sim C_{10}$ シクロアルキル基を示す。

【0012】

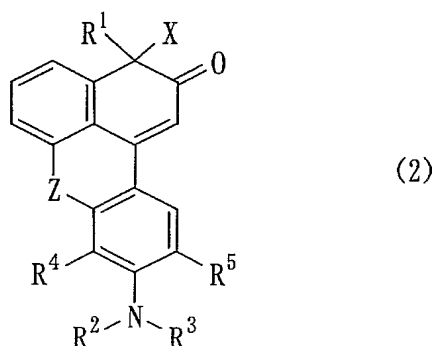
Zは、 $-O-$ 、 $-S-$ 又は $-NR^6-$ を示す。ここで R^6 は、前記に同じ。]

で表される複素多環系化合物を提供する。

2. 本発明は、一般式(2)

【0013】

【化2】



[式中、 R^1 は、直鎖もしくは分枝鎖状の $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基、置換もしくは無置換の $C_5 \sim C_{10}$ シクロアルキル基又は置換もしくは無置換のフェニル基を示す。

【0014】

R^2 及び R^3 は、同一又は異なって、直鎖もしくは分枝鎖状の $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基、置換もしくは無置換の $C_5 \sim C_{10}$ シクロアルキル基又は置換もしくは無置換のフェニル基を示す。また、この R^2 及び R^3 は、これらが結合する窒素原子と共に互いに結合してヘテロ環を形成してもよい。

【0015】

R^4 及び R^5 は、水素原子を示す。

【0016】

また、 R^2 と R^4 及び R^3 と R^5 は、各々結合して直鎖又は分枝鎖状の $C_2 \sim C_7$ アルキレン基を形成してもよい。

【0017】

Xは、直鎖もしくは分枝鎖状の $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基、置換もしくは無置換の $C_5 \sim C_{10}$ シクロアルキル基、置換もしくは無置換のフェニル基、ハロゲン原子、 $-OR^6$ 基、 $-SR^6$ 基又は $-NR^6R^7$ 基を示す。

【0018】

R^6 及び R^7 は、同一又は異なって、水素原子、直鎖もしくは分枝鎖状の $C_1 \sim C_6$ アルキル基又は置換もしくは無置換の $C_5 \sim C_{10}$ シクロアルキル基を示す。

【0019】

Zは、 $-O-$ 、 $-S-$ 又は $-NR^6-$ を示す。ここで R^6 は、前記に同じ。]

で表される複素多環系化合物を提供する。

3. 本発明は、上記1又は2に記載の複素多環系化合物からなる色素を提供する。

4. 本発明は、上記 1 又は 2 に記載の複素多環系化合物を含む顔料ないし染料を提供する。

【0020】

本明細書において、上記一般式 (1) 及び一般式 (2) に示される各基は、より具体的にはそれぞれ次の通りである。

【0021】

R^1 、 R^2 、 R^3 及び X で示される直鎖もしくは分枝鎖状の $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基としては、例えば、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、 sec -ブチル、 $tert$ -ブチル、 n -ペンチル、ネオペンチル、 n -ヘキシル、 n -オクチル、2-エチルヘキシル、 n -デシル等を挙げることができる。

【0022】

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^6 、 R^7 及び X で示される $C_5 \sim C_{10}$ シクロアルキル基の置換基としては、例えば、直鎖もしくは分枝鎖状の $C_1 \sim C_6$ アルキル基等を挙げることができる。ここで、直鎖もしくは分枝鎖状の $C_1 \sim C_6$ アルキル基としては、例えば、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、 sec -ブチル、 $tert$ -ブチル、 n -ペンチル、ネオペンチル、 n -ヘキシル等が挙げられる。上記置換基は、シクロアルキル環上に、少なくとも 1 個、好ましくは 1 ~ 2 個置換しているのがよい。また、シクロアルキル環上の置換位置は、2 位、3 位及び 4 位のいずれでもよい。

【0023】

R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^6 、 R^7 及び X で示される置換もしくは無置換の $C_5 \sim C_{10}$ シクロアルキル基の具体例として、例えば、シクロペンチル、メチルシクロペンチル、ジメチルシクロペンチル、エチルシクロペンチル、 n -ブチルシクロペンチル、シクロヘキシル、メチルシクロヘキシル、ジメチルシクロヘキシル、エチルシクロヘキシル、 n -ブチルシクロヘキシル、シクロオクチル、シクロデシル等が挙げられる。これら各基は、位置異性体及び立体異性体を包含する。

【0024】

R^2 と R^4 又は R^3 と R^5 とが互いに結合して形成する直鎖又は分枝鎖状の $C_2 \sim C_7$ アルキレン基としては、例えば、エチレン、メチルエチレン、プロピレン、テトラメチレン、メチルプロピレン、ジメチルエチレン、ペンタメチレン、ヘキサメチレン、ヘプタメチレン等が挙げられる。

【0025】

R^2 及び R^3 が、これらが結合する窒素原子と共に互いに結合してヘテロ環としては、例えば、ピペリジン環、モルフォリン環、ピロリジン環、ピペラジン環等が挙げられる。

【0026】

R^1 、 R^2 、 R^3 及び X で示されるフェニル基の置換基としては、例えば、直鎖もしくは分枝鎖状の $C_1 \sim C_6$ アルキル基等を挙げることができる。ここで、直鎖もしくは分枝鎖状の $C_1 \sim C_6$ アルキル基としては、例えば、メチル、エチル、 n -プロピル、イソプロピル、 n -ブチル、イソブチル、 sec -ブチル、 $tert$ -ブチル、 n -ペンチル、ネオペンチル、 n -ヘキシル等が挙げられる。上記置換基は、フェニル環上に、少なくとも 1 個、好ましくは 1 ~ 2 個置換しているのがよい。また、フェニル環上の置換位置は、2 位、3 位及び 4 位のいずれでもよい。

【0027】

X で示される置換もしくは無置換のフェニル基の具体例として、例えば、フェニル、トリル、キシリル、メシチル、クメニル、エチルフェニル、 n -プロピルフェニル、 n -ブチルフェニル、 n -ヘキシルフェニル、 n -オクチルフェニル等が挙げられる。これら各基は、位置異性体及び立体異性体を包含する。

【0028】

X で示されるハロゲン原子は、弗素原子、塩素原子、臭素原子又は沃素原子である。

【0029】

R^6 及び R^7 で示される直鎖もしくは分枝鎖状の $C_1 \sim C_6$ アルキル基としては、例えば、

メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*sec*-ブチル、*tert*-ブチル、*n*-ペンチル、ネオペンチル、*n*-ヘキシル等を挙げることができる。

【0030】

Xで示される $-OR^6$ 基としては、例えば、ヒドロキシ、メトキシ、エトキシ、*n*-プロポキシ、イソプロポキシ、*n*-ブトキシ、イソブトキシ、*sec*-ブトキシ、*tert*-ブトキシ、*n*-ペンチルオキシ、ネオペンチルオキシ、*n*-ヘキシルオキシ、シクロペンチルオキシ、シクロヘキシルオキシ等が挙げられる。

【0031】

Xで示される $-SR^6$ 基としては、例えば、メルカプト、メチルチオ、エチルチオ、*n*-プロピルチオ、イソプロピルチオ、*n*-ブチルチオ、イソブチルチオ、*sec*-ブチルチオ、*tert*-ブチルチオ、*n*-ペンチルチオ、ネオペンチルチオ、*n*-ヘキシルチオ、シクロペンチルチオ、シクロヘキシルチオ等が挙げられる。

【0032】

Xで示される $-NR^6R^7$ 基としては、例えば、アミノ、メチルアミノ、エチルアミノ、*n*-プロピルアミノ、イソプロピルアミノ、*n*-ブチルアミノ、イソブチルアミノ、*tert*-ブチルアミノ、*n*-ペンチルアミノ、*n*-ヘキシルアミノ、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、メチルエチルアミノ、ジ(*n*-プロピル)アミノ、ジ(イソプロピル)アミノ、ジ(*n*-ブチル)アミノ、ジ(イソブチル)アミノ、ジ(*tert*-ブチル)アミノ、ジ(*n*-ペンチル)アミノ、ジ(*n*-ヘキシル)アミノ、シクロペンチルアミノ、シクロヘキシルアミノ、ジシクロペンチルアミノ、ジシクロヘキシルアミノ、(メチル)(シクロヘキシル)アミノ等が挙げられる。

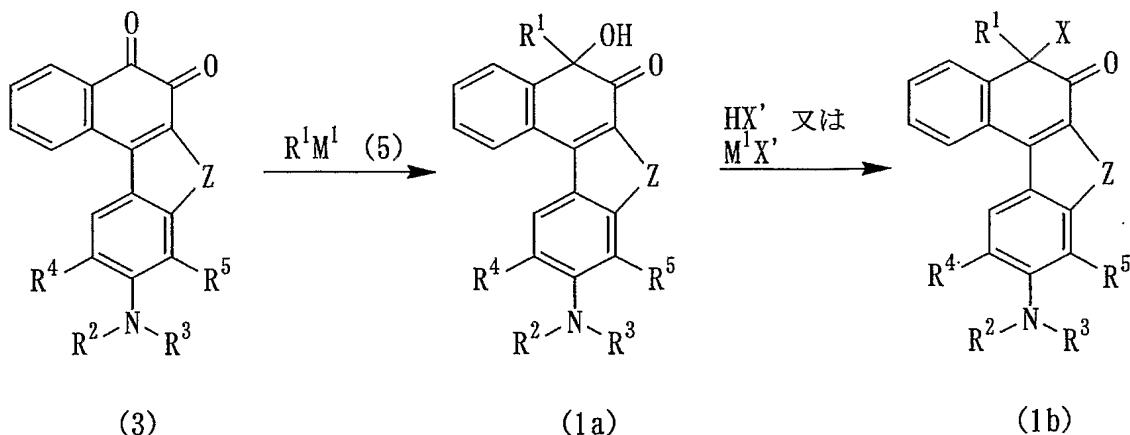
【0033】

本発明の一般式(1)で表される複素多環系化合物は、例えば、下記反応式-1に示すようにして製造される。即ち、一般式(3)で表される複素多環系化合物に一般式(5)で表される化合物を反応させることにより、Xが水酸基を示す一般式(1)で表される複素多環系化合物(以下この化合物を「化合物(1a)」という)が製造される。また、化合物(1a)の水酸基を種々の置換基で置換することにより、Xが水酸基以外の置換基を示す一般式(1)で表される複素多環系化合物(以下この化合物を「化合物(1b)」という)が製造される。

【0034】

【化3】

反応式-1



[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及びZは前記に同じ。 M^1 はアルカリ金属原子、アルカリ土類金属原子等の金属原子を示す。 X' は、直鎖もしくは分枝鎖状の $C_1 \sim C_{10}$ アルキル基、置換もしくは無置換の $C_5 \sim C_{10}$ シクロアルキル基、置換もしくは無置換のフェニ

ル基、ハロゲン原子、 $-OR^6$ 基（水酸基を除く）、 $-SR^6$ 基又は $-NR^6R^7$ 基を示す。
]

一般式(3)で表される複素多環系化合物は、新規な化合物であり、例えば、後記反応式-3に示す方法に従い製造される。一方、一般式(5)で表される化合物は、入手容易な公知の化合物である。一般式(5)における M^1 としては、例えば、リチウム、カリウム、ナトリウム等のアルカリ金属原子が挙げられる。

【0035】

一般式(3)で表される複素多環系化合物と一般式(5)で表される化合物との反応は、例えば、適当な溶媒中で行われる。溶媒としては、反応に悪影響を及ぼさない公知の溶媒を広く使用でき、例えば、テトラヒドロフラン（THF）、ジエチルエーテル等のエーテル系溶媒を挙げることができる。一般式(3)で表される複素多環系化合物と一般式(5)で表される化合物との使用割合は、通常前者1モルに対して後者を1～2モル程度、好ましくは1.2～1.5モル程度使用するのがよい。該反応は、室温下及び冷却下のいずれでも行い得る。

【0036】

化合物(1a)から化合物(1b)に導く反応は、公知の置換反応を適用することにより容易に行い得る。

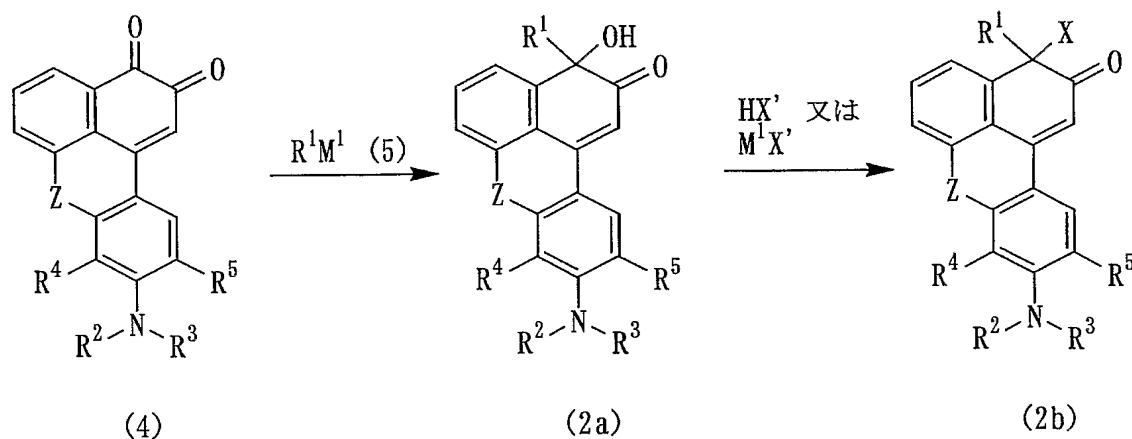
【0037】

本発明の一般式(2)で表される複素多環系化合物は、例えば、下記反応式-2に示すようにして製造される。即ち、一般式(4)で表される複素多環系化合物に一般式(5)で表される化合物を反応させることにより、Xが水酸基を示す一般式(2)で表される複素多環系化合物（以下この化合物を「化合物(2a)」という）が製造される。また、化合物(2a)の水酸基を種々の置換基で置換することにより、Xが水酸基以外の置換基を示す一般式(2)で表される複素多環系化合物（以下この化合物を「化合物(2b)」という）が製造される。

【0038】

【化4】

反応式-2



[式中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 、 X' 、Z及び M^1 は前記に同じ。]

一般式(4)で表される複素多環系化合物は、新規な化合物であり、例えば、後記反応式-4に示す方法に従い製造される。

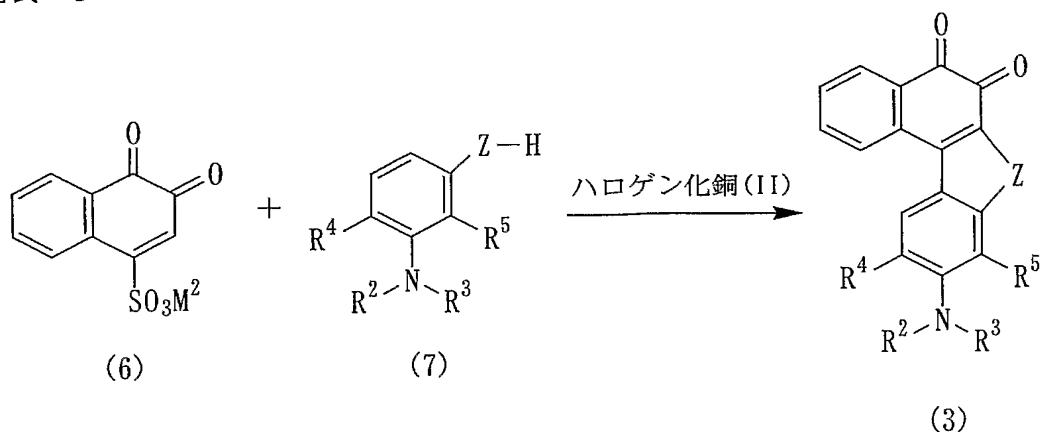
【0039】

一般式(4)で表される複素多環系化合物から化合物(2a)及び化合物(2b)を得る反応は、前記一般式(3)で表される複素多環系化合物から化合物(1a)及び化合物(1b)を得る反応と同様にして行うことができる。

【0040】

【化 5】

反応式-3



[式中、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び Z は前記に同じ。 M^2 はアルカリ金属原子を示す。]

一般式(3)で表される複素多環系化合物は、公知の一般式(6)で表されるスルホン酸塩と公知の一般式(7)で表されるアニリンとを反応させることにより製造される。

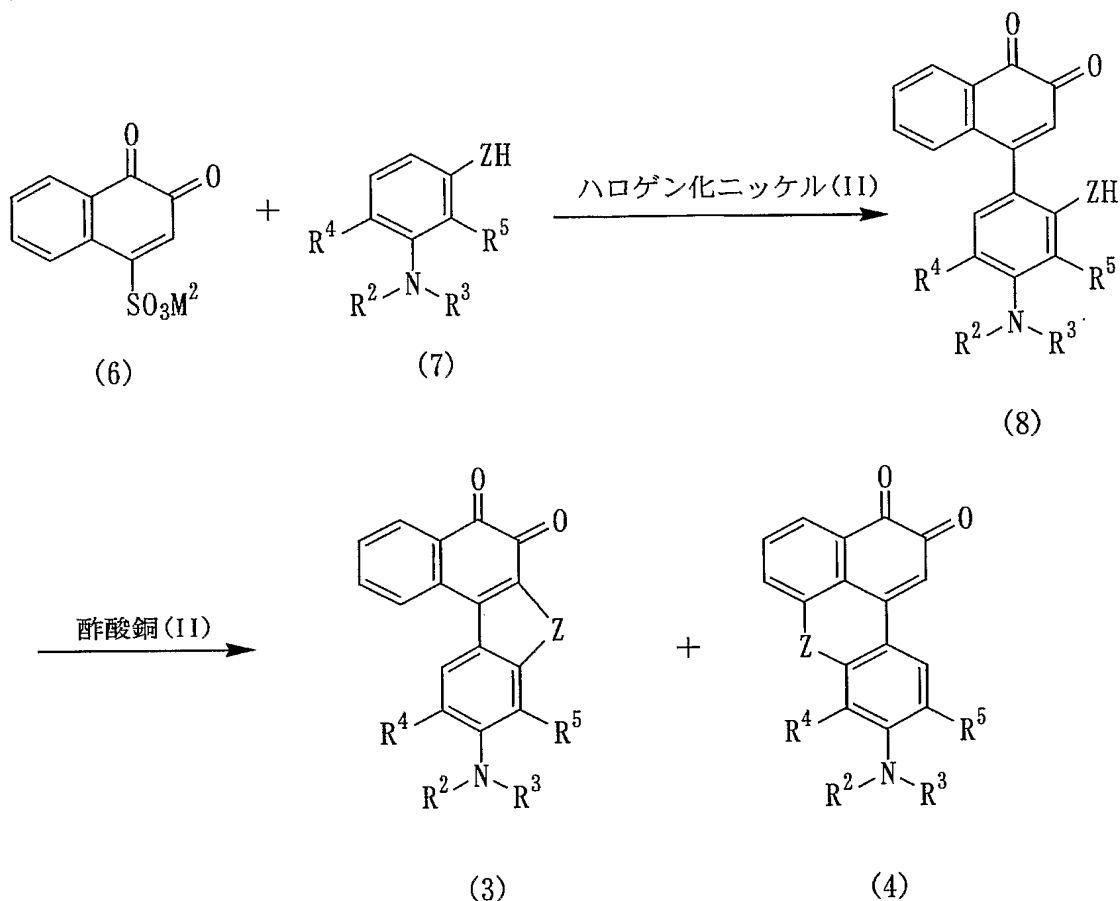
【0041】

一般式(6)で表されるスルホン酸塩と一般式(7)で表されるアニリンとの反応は、例えば、ハロゲン化銅(II)の存在下、適当な溶媒中で行われる。溶媒としては、反応に悪影響を及ぼさない公知の溶媒を広く使用でき、例えば、酢酸等の有機酸、又は有機酸と水との混合溶媒を挙げることができる。一般式(6)で表されるスルホン酸塩と一般式(7)で表されるアニリンとの使用割合は、特に制限されるものではないが、通常前者1モルに対して後者を1~2モル程度、好ましくは1.2~1.5モル程度使用するのがよい。該反応は、室温下及び加温下のいずれでも行ってもよいが、好ましくは室温下で行われる。

【0042】

【化 6】

反応式-4



[式中、 R^2 、 R^3 、 R^4 、 R^5 及び M^2 は前記に同じ。]

一般式(4)で表される複素多環系化合物は、公知の一般式(6)で表されるスルホン酸塩と公知の一般式(7)で表されるアニリンとを反応させ、次いで得られる一般式(8)の化合物を環化することにより製造される。尚、一般式(8)の化合物を環化する際に、一般式(3)で表される複素多環系化合物が副生する。

【0043】

一般式(6)で表されるスルホン酸塩と一般式(7)で表されるアニリンとの反応は、例えば、ハロゲン化ニッケル(II)の存在下、適当な溶媒中で行われる。溶媒としては、反応に悪影響を及ぼさない公知の溶媒を広く使用でき、例えば、ジメチルホルムアミド(DMF)等を挙げることができる。一般式(6)で表されるスルホン酸塩と一般式(7)で表されるアニリンとの使用割合は、特に制限されるものではないが、通常前者1モルに対して後者を1～2モル程度、好ましくは1.2～1.5モル程度使用するのがよい。ハロゲン化ニッケルは、一般式(6)で表されるスルホン酸塩1モルに対して、通常0.9～1.1モル程度使用される。該反応は、室温下及び加温下のいずれでも行うことができるが、好ましくは40～60℃程度の加温下で行われる。

【0044】

一般式(8)の化合物から化合物(4)に導く反応は、例えば、酢酸銅(II)の存在下、適当な溶媒中で行われる。溶媒としては、反応に悪影響を及ぼさない公知の溶媒を広く使用でき、例えば、ジメチルスルホキシド(DMSO)等を挙げることができる。一般式(6)で表されるスルホン酸塩と一般式(7)で表されるアニリンとの使用割合は、特に制限されるものではないが、通常前者1モルに対して後者を1～2モル程度、好ましくは1.2～1.5モル程度使用するのがよい。酢酸銅は、一般式(8)で表される化合物1

モルに対して、通常 0.9 ~ 1.1 モル程度使用される。該反応は、室温下及び加温下のいずれでも行うことができるが、好ましくは 90 ~ 110℃ 程度の加温下で行われる。

【0045】

上記各反応式において生成する各々の化合物は、この分野で公知の単離及び精製手段に従い、反応混合物から単離され、精製される。このような単離及び精製手段としては、例えば、抽出、濃縮、濾過、カラムクロマトグラフィー等が挙げられる。

【発明の効果】

【0046】

本発明の一般式 (1) で表される複素多環系化合物及び一般式 (2) で表される複素多環系化合物は、以下に示す優れた特性を備えている。

- (1) 本発明化合物は、分子設計で光吸収及び蛍光波長（発光波長）の適正化が図られたものである。
- (2) 本発明化合物は、安価で入手容易な化合物から簡易に製造され得る。
- (3) 本発明化合物は、溶媒に対する溶解性が良好である。
- (4) 本発明化合物は、発光効率が高く、耐熱性、耐光性及びレジスト材料への分散性に優れている。
- (5) 本発明化合物は、固体状態で強い蛍光発光性を有している。

【0047】

本発明の一般式 (1) で表される複素多環系化合物及び一般式 (2) で表される複素多環系化合物は、色変換効率に優れており、色変換フィルタの製造に好適に使用される。

【0048】

また、本発明の一般式 (1) で表される複素多環系化合物及び一般式 (2) で表される複素多環系化合物は、色素増感型太陽電池を製造するための色素；熱転写色素、インクジェット用色素等のリプログラフィー材料；電子写真用トナー等の帯電性色素、光学変調素子等の非線形光学材料；有機太陽電池等の光電変換色素；エレクトロルミネッセンス、色素レーザー等の蛍光性色素（色変換色素）、農園芸用フィルム用色素等の波長変換材料として使用できる。

【0049】

更に詳しく説明すると、本発明の一般式 (1) で表される複素多環系化合物及び一般式 (2) で表される複素多環系化合物は、固体発光性の有機蛍光性色素であって、分散染料、熱転写用色素等の着色材料として、また有機電界発光素子の発光材料等として使用できる。本発明の一般式 (1) で表される複素多環系化合物及び一般式 (2) で表される複素多環系化合物の中には、クラスレート形成能を有するものもあり、各種の有機ゲスト分子を包接させることにより、より一層機能を高めた包接錯体からなる固体発光性の有機蛍光性色素に誘導することもできる。

【0050】

本発明の一般式 (1) で表される複素多環系化合物及び一般式 (2) で表される複素多環系化合物並びにこれらの包接錯体は、染料又は顔料として使用できることは勿論のこと、有機蛍光性色素として、種々の用途、例えば各種表示機器における蛍光変換膜用、色素レーザー用、調光用、エネルギー変換用、高密度光記録用、表示用、分子認識のための蛍光センサ用等に用いられる。

【0051】

上記蛍光変換膜の具体的な用途としては、PDP（プラズマディスプレイ）、ELD（エレクトロルミネッセンスディスプレイ）、LED（発光ダイオード）、VFD（蛍光表示管）等が挙げられる。

【0052】

本発明の一般式 (3) で表される複素多環系化合物及び一般式 (4) で表される複素多環系化合物は、一般式 (1) で表される複素多環系化合物及び一般式 (2) で表される複素多環系化合物と同様に、色素増感型太陽電池を製造するための色素；熱転写色素、インクジェット用色素等のリプログラフィー材料；電子写真用トナー等の帯電性色素、光学変

調素子等の非線形光学材料等として使用できる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0053】

以下に参考例及び実施例を掲げて、本発明をより一層明らかにする。

【0054】

参考例 1

一般式 (3) の複素 5 員環化合物 [$Z=O$, $R^2=R^3=n$ -ブチル, $R^4=R^5=H$] の合成

乳鉢に、1, 2-ナフトキノン-4-スルホン酸ナトリウム (1.0 g, 3.84×10^{-3} モル) 及び $CuCl_2$ (0.26 g, 1.92×10^{-3} モル) を入れ、少量の酢酸水溶液に溶解させた。次いで、これに m - (ジブチルアミノ) フェノール (0.85 g, 3.84×10^{-3} モル) を少量の酢酸水溶液に溶解して加え、乳鉢中で擦り合わせた。数日間放置して反応させたのち、水を加えて析出物を濾過し、減圧乾燥した。

【0055】

この析出物をジクロロメタンで抽出したのち、抽出液中のジクロロメタンを濃縮し、残液をシリカゲルカラム (展開溶媒: ジクロロメタン/酢酸エチル = 6/1) に付して分離精製することにより、一般式 (3) の複素 5 員環化合物 [$Z=O$, $R^2=R^3=n$ -ブチル, $R^4=R^5=H$] の紫色粉末状結晶 0.586 g (収率 40.9%) を得た。

融点: 149-153℃

1H -NMR スペクトル ($CDCl_3$) δ ppm:

1.00 (6H, t)、1.37-1.50 (4H, m)、1.62-1.74 (4H, m)、3.34 (4H, t)、6.65 (1H, s)、6.80 (1H, dd)、7.43 (1H, dt)、7.65 (1H, dt)、7.88 (1H, d)、7.93 (1H, d)、8.11 (1H, d)

IR スペクトル (KBr): 1618 cm^{-1}

光吸収特性 λ_{\max}/nm ($\epsilon_{\max}/dm^3mol^{-1}cm^{-1}$):

410 (7800)、533 (10800)。

【0056】

参考例 2

一般式 (4) の複素 6 員環化合物 [$Z=O$, $R^2=R^3=n$ -ブチル, $R^4=R^5=H$] の合成

(1) 一般式 (8) の化合物 [$Z=O$, $R^2=R^3=n$ -ブチル, $R^4=R^5=H$] の製造

1, 2-ナフトキノン-4-スルホン酸ナトリウム (1.0 g, 3.84×10^{-3} モル)、 N , N -ブチル-3-アミノフェノール (1.28 g, 4.01×10^{-3} モル) 及び $NiCl_2$ (0.5 g, 3.84×10^{-3} モル) を DMF 45 ml に溶解させ、50℃で 3 時間加熱攪拌した。反応終了後 300 ml のイオン交換水に注ぎ、析出物を濾取した。濾物から生成物を塩化メチレンで抽出し、減圧濃縮し、残液をシリカゲルカラム (展開溶媒: ジクロロメタン/酢酸エチル = 20/1) に付して分離精製することにより、一般式 (8) の化合物 [$Z=O$, $R^2=R^3=n$ -ブチル, $R^4=R^5=H$] の青色粉末状結晶 0.77 g (収率 53.1%) を得た。

融点: 142-144℃

1H -NMR スペクトル ($CDCl_3$) δ ppm:

0.98 (6H, t)、1.24-1.43 (4H, m)、1.58-1.66 (4H, m)、3.31 (4H, t)、5.37 (1H, s)、6.23 (1H, d)、6.33 (1H, dd)、6.51 (1H, s)、7.07 (1H, d)、7.45 (1H, dd)、7.49 (1H, td)、7.59 (1H, td)、8.15 (1H, dd)

IR スペクトル (KBr): 1605 、 1694 、 3374 cm^{-1}

光吸収特性 λ_{\max}/nm ($\epsilon_{\max}/dm^3mol^{-1}cm^{-1}$):

504 (3860) 409 (4080)

(2) 一般式 (4) の複素 6 員環化合物 [$Z=O$, $R^2=R^3=n$ -ブチル, $R^4=R^5=H$]

] の製造

上記で得られた一般式 (8) の化合物 [$Z=O$, $R^2=R^3=n$ -ブチル, $R^4=R^5=H$] (2.07 g, 5.49 ミリモル) 及び無水酢酸銅 (995 mg, 5.49 ミリモル) を DMSO 60 ml に溶解させ、100℃で11時間加熱攪拌した。反応終了後、反応物を蒸留水 400 ml に注ぎ、析出物を濾取し、シリカゲルカラム (展開溶媒: ジクロロメタン/酢酸エチル 10/1) に付して分離精製することにより、一般式 (4) の複素 6 員環化合物 [$Z=O$, $R^2=R^3=n$ -ブチル, $R^4=R^5=H$] の青色粉末状結晶 1.27 g (収率 61.7%) を得た。また、この時、一般式 (3) の複素 5 員環化合物 [$Z=O$, $R^2=R^3=n$ -ブチル, $R^4=R^5=H$] の紫色粉末状結晶 0.22 g (収率 10.4%) も得られた。

一般式 (4) の複素 6 員環化合物 [$Z=O$, $R^2=R^3=n$ -ブチル, $R^4=R^5=H$] の物性

融点: 132-133℃

1H -NMR スペクトル (CDCl₃) δ ppm:

0.97 (6H, t)、1.34-1.43 (4H, m)、1.57-1.65 (4H, m)、3.34 (4H, t)、6.20 (1H, d)、6.50 (1H, s)、6.58 (1H, dd)、7.39 (1H, dd)、7.49 (1H, dd)、7.56 (1H, d)、7.89 (1H, d)

IR スペクトル (KBr): 1221、1594、1689 cm⁻¹

光吸収特性 λ_{max}/nm ($\epsilon_{max}/dm^3mol^{-1}cm^{-1}$):

530 (12000) 437 (7900)。

【0057】

実施例 1

一般式 (1) の複素 5 員環化合物 [$Z=O$, $R^1=メチル$, $X=OH$, $R^2=R^3=n$ -ブチル, $R^4=R^5=H$] の製造

アルゴンガス雰囲気下、参考例 1 で得られた一般式 (3) の複素 5 員環化合物 [$Z=O$, $R^2=R^3=n$ -ブチル, $R^4=R^5=H$] (2.0 g, 5.36 × 10⁻³ モル) を無水 THF 200 ml に溶解させ、-108℃に冷却した後、2.0 M のメチルリチウムエーテル溶液 (3.1 ml, 6.97 × 10⁻³ モル) をシリンジで注入して、冷媒中で15分間、その後室温で15分間攪拌した。反応終了後、飽和塩化アンモニウム水溶液を加えてクエンチし、溶媒を減圧除去した。残留物に水を加えて濾過し、濾物から生成物を塩化メチレンで抽出した。塩化メチレン抽出液を水洗したのち、減圧濃縮し、残液をシリカゲルカラム (展開溶媒: 塩化メチレン/酢酸エチル = 10/1) に付して分離精製することにより、一般式 (1) の複素 5 員環化合物 [$Z=O$, $R^1=メチル$, $X=OH$, $R^2=R^3=n$ -ブチル, $R^4=R^5=H$] の黄色結晶 1.37 g (収率 65%) を得た。

融点: 150-153℃

1H -NMR スペクトル (CDCl₃) δ ppm:

0.99 (6H, t)、1.35-1.45 (4H, m)、1.59-1.70 (4H, m)、1.66 (3H, s)、3.36-3.40 (4H, t)、3.71 (1H, s)、6.73 (1H, d)、6.83 (1H, dd)、7.44 (2H, td)、7.80 (1H, dd)、7.96 (1H, d)、8.03 (1H, dd)

IR スペクトル (KBr): 1644、3432 cm⁻¹

光吸収特性 λ_{max}/nm ($\epsilon_{max}/dm^3mol^{-1}cm^{-1}$):

334 (8200)、421 (21300)

蛍光特性 λ_{em} : 478 nm。

【0058】

実施例 2

一般式 (1) の複素 5 員環化合物 [$Z=O$, $R^1=n$ -ブチル, $X=OH$, $R^2=R^3=n$ -ブチル, $R^4=R^5=H$] の製造

アルゴンガス雰囲気下、参考例 1 で得られた一般式 (3) の複素 5 員環化合物 [$Z=O$

, $R^2=R^3=n$ -ブチル, $R^4=R^5=H$] (2.0 g, 5.36×10^{-3} モル) を無水THF 200 ml に溶解させ、 -108°C に冷却した後、1.6 M のブチルリチウム-ジエチルエーテル溶液 (4.4 ml, 6.97×10^{-3} モル) をシリンジで注入して、冷媒中で15分間、その後室温で15分間撹拌した。反応終了後、飽和塩化アンモニウム水溶液を加えてクエンチし、溶媒を減圧除去した。残留物に水を加えて濾過し、濾物から生成物を塩化メチレンで抽出した。塩化メチレン抽出液を水洗したのち、減圧濃縮し、残液をシリカゲルカラム (展開溶媒: ヘキサン/酢酸エチル = 5/2) に付して分離精製することにより、一般式 (1) の複素5員環化合物 [$Z=O$, $R^1=n$ -ブチル, $X=OH$, $R^2=R^3=n$ -ブチル, $R^4=R^5=H$] の黄色結晶 0.960 g (収率 41%) を得た。

融点: $128-131^\circ\text{C}$

$^1\text{H-NMR}$ スペクトル (CDCl_3) δ ppm:

0.74 (3H, t)、0.99 (6H, t)、1.08-1.18 (2H, m)、1.35-1.54 (4H, m)、1.60-1.68 (6H, m)、1.81-2.00 (2H, m)、3.38 (4H, t)、3.74 (1H, s)、6.73 (1H, d)、6.83 (1H, dd)、7.40-7.45 (2H, m)、7.74 (1H, dd)、7.96 (1H, d)、8.02 (1H, dd)

IR スペクトル (KBr): 1645 、 3406 cm^{-1}

光吸収特性 $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}}/\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$):

337 (6800)、423 (17800)

蛍光特性 λ_{em} : 477 nm。

【0059】

実施例 3

一般式 (1) の複素5員環化合物 [$Z=O$, $R^1=\text{フェニル}$, $X=OH$, $R^2=R^3=n$ -ブチル, $R^4=R^5=H$] の製造

アルゴンガス雰囲気下、参考例 1 で得られた一般式 (3) の複素5員環化合物 [$Z=O$, $R^2=R^3=n$ -ブチル, $R^4=R^5=H$] (1.0 g, 2.68×10^{-3} モル) を無水THF 200 ml に溶解させ、 -108°C に冷却した後、1.8 M のフェニルリチウム-ジエチルエーテル溶液 (1.5 ml, 2.68×10^{-3} モル) をシリンジで注入して、冷媒中で15分間、その後室温で15分間撹拌した。反応終了後、飽和塩化アンモニウム水溶液を加えてクエンチし、溶媒を減圧除去した。残留物に水を加えて濾過し、濾物から生成物を塩化メチレンで抽出した。塩化メチレン抽出液を水洗したのち、減圧濃縮し、残液をシリカゲルカラム (展開溶媒: ベンゼン/アセトン = 10/1) に付して分離精製した。一般式 (1) の複素5員環化合物 [$Z=O$, $R^1=\text{フェニル}$, $X=OH$, $R^2=R^3=n$ -ブチル, $R^4=R^5=H$] の橙黄色結晶 0.216 g (収率 18%) を得た。

融点: $164-168^\circ\text{C}$

$^1\text{H-NMR}$ スペクトル (CDCl_3) δ ppm:

0.98 (6H, t)、1.30-1.60 (8H, m)、3.37 (4H, t)、4.53 (1H, s)、6.68 (1H, d)、6.86 (1H, s)、7.17-7.22 (3H, m)、7.34-7.38 (2H, m)、7.39-7.47 (2H, m)、7.61 (1H, d)、8.00 (1H, d)、8.08 (1H, d)

IR スペクトル (KBr): 1652 、 3449 cm^{-1}

光吸収特性 $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}}/\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$):

341 (7700)、430 (21600)

蛍光特性 λ_{em} : 486 nm。

【0060】

実施例 4

一般式 (2) の複素6員環化合物 [$Z=O$, $R^1=\text{メチル}$, $X=OH$, $R^2=R^3=n$ -ブチル, $R^4=R^5=H$] の製造

アルゴンガス雰囲気下、参考例 2 で得られた一般式 (4) の複素6員環化合物 [$Z=O$, $R^2=R^3=n$ -ブチル, $R^4=R^5=H$] (1.0 g, 2.66×10^{-3} モル) を無水T

HF 200 ml に溶解させ、 -108°C に冷却した後、1.0 M のメチルリチウム-ジエチルエーテル溶液 (3.1 ml, 3.19×10^{-3} モル) をシリンジで注入して、冷媒中で15分間、その後室温で15分間撹拌した。反応終了後、飽和塩化アンモニウム水溶液を加えてクエンチし、溶媒を減圧除去した。残留物に水を加えて濾過し、濾物から生成物を塩化メチレンで抽出した。塩化メチレン抽出液を水洗したのち、減圧濃縮し、残液をシリカゲルカラム (展開溶媒: ヘキサン/酢酸エチル = 1/1) に付して分離精製することにより、一般式 (2) の複素6員環化合物 [$Z=O$, $R^1=\text{メチル}$, $X=OH$, $R^2=R^3=n\text{-ブチル}$, $R^4=R^5=H$] の黄色結晶 0.53 g (収率 50.8%) を得た。

融点: $113-116^{\circ}\text{C}$

$^1\text{H-NMR}$ スペクトル (アセトン- d_6) δ ppm:

0.98 (6H, t)、1.38-1.44 (4H, m)、1.47 (3H, s)、1.63-1.71 (4H, m)、3.50 (4H, t)、4.86 (1H, s)、6.07 (1H, d)、6.24 (1H, s)、6.82 (1H, dd)、7.22 (1H, dd)、7.53 (1H, dd)、7.59 (1H, dd)、7.87 (1H, dd)

IR スペクトル (KBr): 1254、1643、3432 cm^{-1}

光吸収特性 $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}}/\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$):

418 (31600)、438 (31500)

蛍光特性 λ_{em} : 462 nm。

【0061】

実施例 5

一般式 (2) の複素6員環化合物 [$Z=O$, $R^1=n\text{-ブチル}$, $X=OH$, $R^2=R^3=n\text{-ブチル}$, $R^4=R^5=H$] の製造

アルゴンガス雰囲気下、参考例 2 で得られた一般式 (4) の複素6員環化合物 [$Z=O$, $R^2=R^3=n\text{-ブチル}$, $R^4=R^5=H$] (2.0 g, 5.32×10^{-3} モル) を無水 THF 200 ml に溶解させ、 -108°C に冷却した後、1.6 M のブチルリチウム-ジエチルエーテル溶液 (4.4 ml, 6.97×10^{-3} モル) をシリンジで注入して、冷媒中で15分間、その後室温で15分間撹拌した。反応終了後、飽和塩化アンモニウム水溶液を加えて、反応溶液を減圧濃縮した。水を加えて濾過し、濾物に塩化メチレンを加えて生成物を抽出した。水洗後、塩化メチレン層を減圧乾固し、シリカゲルカラム (展開溶媒: 塩化メチレン/酢酸エチル = 10/1) に付して分離精製することにより、一般式 (2) の複素6員環化合物 [$Z=O$, $R^1=n\text{-ブチル}$, $X=OH$, $R^2=R^3=n\text{-ブチル}$, $R^4=R^5=H$] の黄色結晶 0.960 g (収率 41.5%) を得た。

融点: $125-127^{\circ}\text{C}$

$^1\text{H-NMR}$ スペクトル (アセトン- d_6) δ ppm:

0.77 (3H, t)、0.98 (6H, t)、1.08-1.29 (4H, m)、1.38-1.48 (4H, m)、1.63-1.80 (6H, m)、3.49 (4H, t)、4.44 (1H, s)、6.24 (1H, s)、6.51 (1H, d)、6.82 (1H, dd)、7.22 (1H, dd)、7.49 (1H, dd)、7.58 (1H, t)、7.87 (1H, d)

IR スペクトル (KBr): 1224、1643、3432 cm^{-1}

光吸収特性 $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}}/\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$):

420 (29700)、438 (29300)

蛍光特性 λ_{em} : 463 nm。

【0062】

実施例 6

一般式 (2) の複素6員環化合物 [$Z=O$, $R^1=\text{フェニル}$, $X=OH$, $R^2=R^3=n\text{-ブチル}$, $R^4=R^5=H$] の製造

アルゴンガス雰囲気下、参考例 2 で得られた一般式 (4) の複素6員環化合物 [$Z=O$, $R^2=R^3=n\text{-ブチル}$, $R^4=R^5=H$] (2.0 g, 5.32×10^{-3} モル) を無水 THF 200 ml に溶解させた後、 -108°C に冷却した。アルゴンガス雰囲気下、0.9

4 M のフェニルリチウム—ジエチルエーテル溶液 (6.8 ml, 6.4×10^{-3} モル) をシリンジで注入して、冷媒中で 15 分間、その後室温で 15 分間攪拌した。反応終了後、飽和塩化アンモニウム水溶液を加えてクエンチし、溶媒を減圧除去した。残留物に水を加えて濾過し、濾物から生成物を塩化メチレンで抽出した。塩化メチレン抽出液を水洗したのち、減圧濃縮し、残液をシリカゲルカラム (展開溶媒: 塩化メチレン/酢酸エチル = 10/1) に付して分離精製することにより、一般式 (2) の複素 6 員環化合物 [$Z=O$, R^1 =フェニル, $X=OH$, $R^2=R^3=n$ -ブチル, $R^4=R^5=H$] の赤褐色結晶 0.33 g (収率 13.7%) を得た。

融点: 175–177 °C

^1H -NMR スペクトル (アセトン- d_6) δ ppm:

0.99 (6H, t)、1.40–1.49 (4H, m)、1.65–1.73 (4H, m)、3.52 (4H, t)、5.33 (1H, s)、6.24 (1H, s)、6.56 (1H, d)、6.85 (1H, dd)、7.15–7.23 (3H, m)、7.29 (1H, dd)、7.34–7.37 (2H, m)、7.42 (1H, dd)、7.57 (1H, dd)、7.89 (1H, d)

IR スペクトル (KBr): 1222、1639、3429 cm^{-1}

光吸収特性 $\lambda_{\text{max}}/\text{nm}$ ($\epsilon_{\text{max}}/\text{dm}^3\text{mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$):

426 (28500)、446 (31200)

蛍光特性 λ_{em} : 470 nm。

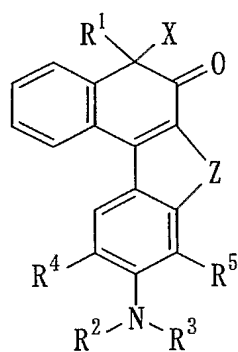
【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 本発明は、光吸収及び発光波長の適正化が図られ、発光効率、耐熱性、耐光性、溶解性、レジスト材料への分散性、固体発光性等が改善された色素として各種用途に好適に使用できる複素多環系化合物を提供することを課題とする。

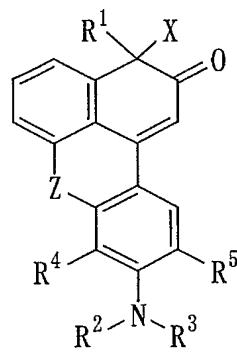
【解決手段】 本発明の複素多環系化合物は、一般式（１）又は一般式（２）

【化１】



(1)

又は



(2)

[式中、R¹は、直鎖又は分枝鎖状のC₁～C₁₀アルキル基等を示す。R²及びR³は、同一又は異なって、直鎖又は分枝鎖状のC₁～C₁₀アルキル基等を示す。R⁴及びR⁵は、水素原子を示す。Xは、－OH等を示す。Zは、－O－等を示す。]

【選択図】 なし

【書類名】	出願人名義変更届
【あて先】	特許庁長官殿
【事件の表示】	
【出願番号】	特願2004- 36803
【承継人】	
【識別番号】	504174180
【氏名又は名称】	国立大学法人高知大学
【代表者】	学長 相良▲祐▼輔
【譲渡人】	
【識別番号】	803000012
【氏名又は名称】	株式会社テクノネットワーク四国
【代表者】	山下 一彦
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	212201
【納付金額】	4,200円
【その他】	手続補足書にて譲渡証書を郵送

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2004-036803
受付番号	50500072488
書類名	出願人名義変更届
担当官	笹川 友子 9482
作成日	平成17年 2月23日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成17年 1月17日
【承継人】	
【識別番号】	504174180
【住所又は居所】	高知県高知市曙町二丁目5番1号
【氏名又は名称】	国立大学法人高知大学
【譲渡人】	申請人
【識別番号】	803000012
【住所又は居所】	香川県高松市丸の内2番5号
【氏名又は名称】	株式会社テクノネットワーク四国

特願 2 0 0 4 - 0 3 6 8 0 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[5 0 1 1 0 3 0 0 0]

1. 変更年月日

2 0 0 1 年 3 月 1 4 日

[変更理由]

新規登録

住 所

香川県高松市丸の内 2 番 5 号

氏 名

株式会社テクノネットワーク四国

特願 2 0 0 4 - 0 3 6 8 0 3

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[5 0 4 1 7 4 1 8 0]

1. 変更年月日

2 0 0 4 年 4 月 3 0 日

[変更理由]

新規登録

住 所

高知県高知市曙町二丁目 5 番 1 号

氏 名

国立大学法人高知大学